

COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN DE UN NUEVO ACERO INOXIDABLE DÚPLEX CON BAJO CONTENIDO EN NÍQUEL

E. Medina¹, I. Llorente², D. M. Bastidas²

¹Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Edificación, UPM. Avda. Juan de Herrera 6, 28040 Madrid.

²Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), CSIC, Avda. Gregorio del Amo 8, 28040 Madrid, España.

David M. Bastidas: david.bastidas@cenim.csic.es

Resumen: La utilización de armaduras de acero inoxidable en estructuras de hormigón es una alternativa que está recibiendo cada vez más consideración, con objeto de aumentar la durabilidad debido a su buen comportamiento frente a la corrosión en ambientes agresivos, especialmente en atmósferas marinas con elevado contenido de cloruros. El elevado coste del níquel provocado por la fluctuación de su valor de mercado ha motivado la fabricación de nuevos aceros inoxidables con bajo contenido en dicha aleación.

En este trabajo se ha evaluado la resistencia a la corrosión por cloruros de un nuevo acero inoxidable dúplex de bajo contenido en níquel, el AISI 2001. Se han utilizado técnicas electroquímicas, monitorizando el potencial de corrosión y la resistencia de polarización (LPR) mediante técnicas de corriente continua y medidas de corriente alterna mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS).

Los ensayos muestran un excelente comportamiento en presencia de elevados contenidos de cloruro del nuevo acero dúplex. Se ha caracterizado la composición de la capa pasiva del acero inoxidable mediante XPS.

Palabras clave: Aceros inoxidables dúplex, Armaduras hormigón, Corrosión, Cloruros, LPR, EIS, XPS.

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidables austeníticos y dúplex son los tipos recomendados para su utilización en estructura de hormigón armado. El austenítico es el más utilizado, y su tolerancia a los cloruros es de 5 a 10 veces superior a la del acero al carbono [1]. El dúplex es más económico por su menor contenido de níquel y, sin embargo, presenta una mayor resistencia a la corrosión por picaduras de cloruros [2,3]. Por ello, los nuevos inoxidables de bajo contenido en níquel, austeníticos y dúplex, se están convirtiendo en una posible alternativa al acero al carbono convencional [4,5].

La capa pasiva que se forma en el acero inoxidable depende fundamentalmente de los elementos aleantes y tiene un espesor de sólo 1 a 4 nm, la naturaleza de esta capa pasiva depende del tipo de acero inoxidable utilizado y del medio de exposición. La producción de aceros inoxidables de bajo contenido en níquel es posible gracias a la adición de manganeso, que incrementa la solución de nitrógeno en el metal [6], el cual se acumula en la interfase metal/óxido durante el proceso de corrosión reteniendo en él al cromo en la capa pasiva, lo que explica su buen comportamiento.

En todos los casos, los aceros inoxidables permiten relajar unas medidas de durabilidad del hormigón pensadas, en su origen, para proteger el acero al carbono [7,8].

Además, diferentes estudios demuestran que el uso combinado de barras de acero inoxidable y acero al carbono en la armadura de una misma estructura de

hormigón no aumenta el riesgo de corrosión, por formación de pares galvánicos, de dicha armadura en comparación con una armadura únicamente de acero al carbono [9].

Por lo tanto, la utilización de armaduras de acero inoxidable, en la estructura completa o sólo en algunos de sus elementos que vayan a estar expuestos a ambientes agresivos, especialmente en presencia de iones cloruro, mejora notablemente la durabilidad de la estructura.

En este trabajo se ha estudiado la resistencia a la corrosión frente a los cloruros de un nuevo acero inoxidable dúplex de bajo contenido en níquel, el AISI 2001 (EN 1.4482), comparándolo con tradicional dúplex AISI 2304 (EN 1.4362). Para ello, se han embebido barras corrugadas de 8 mm de diámetro en probetas de mortero contaminado con diferentes concentraciones de cloruros y se han mantenido durante 1,5 años en un recipiente hermético con un 95% aproximado de humedad. Durante ese tiempo se han realizado mediciones electroquímicas, monitorizando el potencial de corrosión y la resistencia de polarización, se ha aplicado la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para realizar un seguimiento de las transformaciones que tienen lugar en la capa pasiva y analizar los factores que influyen en ella y, al final del periodo de estudio, se ha caracterizado la composición de la capa pasiva mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

2 EXPERIMENTAL

Se han estudiado barras corrugadas de 8 mm de diámetro de acero inoxidable dúplex AISI 2001 y AISI 2304, laminadas en caliente y en frío respectivamente. Los aceros han sido suministrados por ACERINOX S.A. (Palmones, Cádiz) y por ROLDÁN S.A. (Ponferrada, León).

Las barras corrugadas se han embebido en probetas de mortero de 2 x 5,5 x 8 cm de tamaño, de dosificación 1:3:0,5 con cemento Portland 32,5 CEM II BL y arena normalizada CEM DIN-EN 196-1, en las que se ha añadido el 0; 0,4; 2 y 4% en peso de cemento de cloruro cálcico dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Después del curado, las probetas se han mantenido en un recipiente hermético con un 95% aproximado de humedad relativa, durante todo el periodo de exposición de año y medio en el que se realizaron los ensayos.

En la caracterización electroquímica, se ha utilizado un potenciostato-galvanostato EG&G PARC, con una configuración de celda de tres electrodos: la barra de acero a ensayar como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de calomelanos y un anillo de guarda de acero inoxidable de 7 cm de diámetro como contraelectrodo.

En cada ensayo, estabilizado el potencial de corrosión E_{corr} transcurridos 20 minutos, se ha aplicado el método de la resistencia de polarización lineal (LPR) para determinar la resistencia de polarización R_p , imponiendo a cada barra corrugada una pequeña polarización de ± 15 mV respecto del E_{corr} a una velocidad de 0,1667 mV/s. A partir de la R_p se ha obtenido la intensidad de corrosión i_{corr} tomando el valor de 52 mV para el coeficiente B de Stern-Geary.

Después del método de LPR se ha aplicado la técnica de EIS con un analizador de frecuencias (FRA) Solartron y la misma configuración de celda electroquímica descrita anteriormente. A cada barra de acero se le ha aplicado una señal de corriente de 10 mV en un rango de frecuencias comprendido entre 10^5 Hz y 10^{-2} Hz, aplicando un barrido de frecuencias de 5 pasos por década.

Después de un año y medio de exposición de las probetas, se ha caracterizado la composición de la capa pasiva mediante la técnica XPS.

Los espectros de XPS se obtuvieron utilizando un espectrómetro Fisons MT500 equipado con un analizador de electrones hemisférico (CLAM2) y una fuente de rayos X con ánodo de magnesio (1253,6 eV) con una potencia de 300 W. La presión residual en la cámara de análisis se mantuvo por debajo de 10^{-8} torr durante el experimento. La energía de paso ha sido de 20 eV, que es típica de las condiciones de alta resolución. Las intensidades se estimaron calculando el área de cada pico después de restar la señal del fondo utilizando el método Shirley y ajustando la curva experimental a una combinación de componentes Gausianas y Lorentzianas de proporción variable. Las energías de ligadura fueron ajustadas utilizando el pico del C1s (C-C/C-H) a 284,8 eV. Las proporciones atómicas se obtuvieron a partir de las relaciones entre las intensidades de los picos y los factores de sensibilidad atómica de referencia.

El bombardeo iónico se llevó a cabo utilizando un cañón iónico EX05 incorporado en el equipo y que opera a un voltaje de 5 kV, una intensidad de 10 mA y una presión de 10^{-7} torr. La corriente de la muestra fue de 1 μA durante el bombardeo.

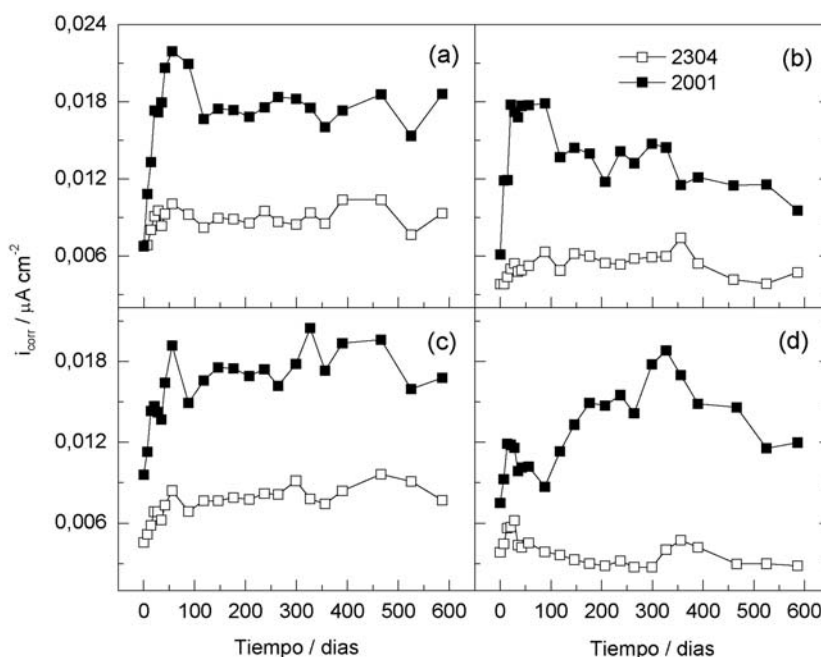


Figura 1. Evolución de los valores de i_{corr} de las barras corrugadas de los aceros inoxidables dúplex AISI 2304 y AISI 2001 embebidas en mortero con a) 0%, b) 0,4%, c) 2% y d) 4% de CaCl_2 .

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores de E_{corr} registrados durante el periodo de estudio de los dos aceros inoxidables dúplex no presentan diferencias significativas entre ambos, para cualesquiera de los contenidos de cloruros en el mortero. Después de formarse la capa pasiva, el potencial se estabiliza en una franja de valores comprendidos entre -100 y -150 mV, cualquiera que sea el contenido de cloruros en el mortero, en el que se considera una probabilidad incierta o inferior al 10% para que se presente la corrosión del metal cuando se trata de acero al carbono.

Los valores de i_{corr} presentan diferencias poco significativas entre los dos aceros inoxidables dúplex, inferiores a $0,018 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para cualesquiera de los contenidos de cloruros en el mortero estudiados como muestra la Figura 1, siendo siempre superiores las intensidades de corrosión en el acero inoxidable de bajo contenido en níquel AISI 2001, que en el dúplex tradicional AISI 2304. En ambos casos, las i_{corr} se

encuentran muy por debajo del límite de $0,1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo que indica una corrosión insignificante en términos de vida útil de la estructura, es decir, los dos aceros se encuentran en estado pasivo, resultado similar al de otros estudios [10, 11].

La Figura 2 muestra los diagramas Nyquist de los dos aceros inoxidables dúplex embebidos en morteros de cemento Portland con concentraciones de CaCl_2 de 0; 0,4; 2 y 4%. Se observa un comportamiento capacitivo con la formación de un semicírculo ligeramente deprimido a altas frecuencias $R_1\text{-CPE}_1$ que corresponde a la interfase acero-hormigón y otro semicírculo el cual está compuesto por dos constantes de tiempo a bajas frecuencias ($R_2\text{-CPE}_2$ y $R_3\text{-CPE}_3$) que corresponde a la capa pasiva y a los procesos redox en la interfase del acero inoxidable, según el circuito eléctrico equivalente propuesto en la Figura 3. El valor de la resistencia del electrolito (R_e) disminuye al aumentar el contenido en Cl^- estando comprendido entre 6,7 y $7,9 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$.

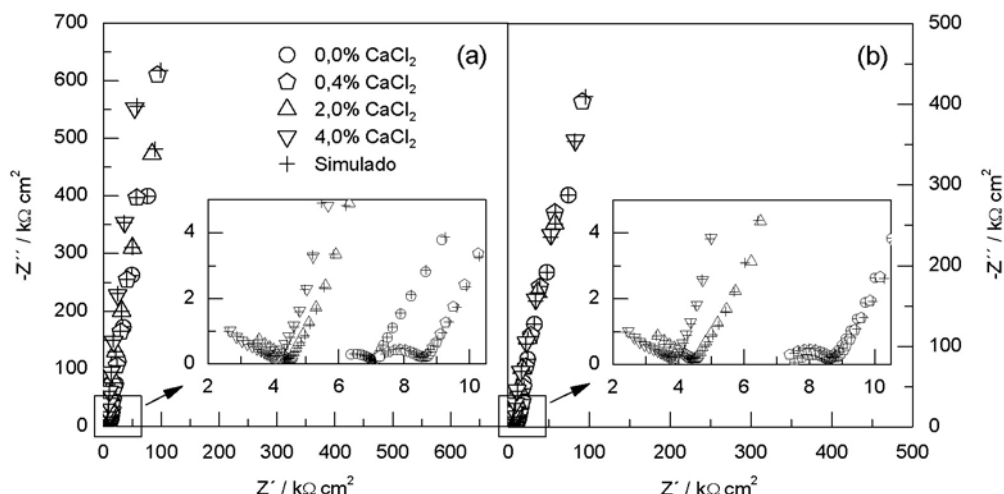


Figura 2. Diagramas Nyquist a la edad de 1,5 años de los dos aceros inoxidables dúplex embebidos en mortero con 0%, 0,4%, 2% y 4% de CaCl_2 respecto al peso de cemento: (a) AISI 2304 y (b) AISI 2001.

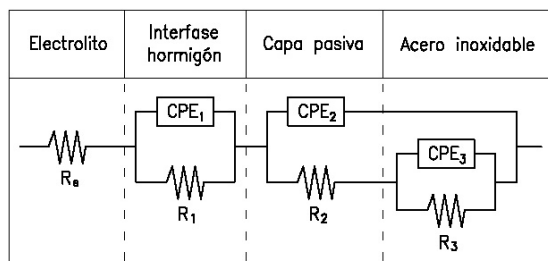


Figura 3. Circuito eléctrico equivalente que simula los datos experimentales de los diagramas de impedancia.

Los espectros de XPS de alta resolución obtenidos para O 1s, Fe 2p_{3/2} y Cr 2p_{3/2} en ausencia de bombardeo sobre los aceros inoxidables se muestran en la Figura 4. El espectro del O 1s muestra una componente más intensa a una energía de ligadura de 531,5 eV, que se

puede asociar a la presencia de oxígeno en forma de grupos $\text{OH}^-/\text{C}=\text{O}$ y otras dos componentes de menor intensidad a energías de ligadura de 530,0 eV y 533,0 eV, que se pueden atribuir a la presencia de oxígeno en forma de óxido y de grupos $\text{H}_2\text{O}/\text{C}-\text{O}$ respectivamente.

El espectro de Fe 2p_{3/2} presenta dos componentes a energías de ligadura de 709,7 y 711 eV, que se pueden asociar a la presencia de hierro en forma de Fe^{2+} y Fe^{3+} , respectivamente. La intensidad del pico de Fe 2p_{3/2} para el acero inoxidable dúplex 2304 es prácticamente despreciable.

El espectro de Cr 2p_{3/2} muestra una única componente a una energía de ligadura de 577,5 eV, la cual puede ser atribuida a la presencia de cromo en forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

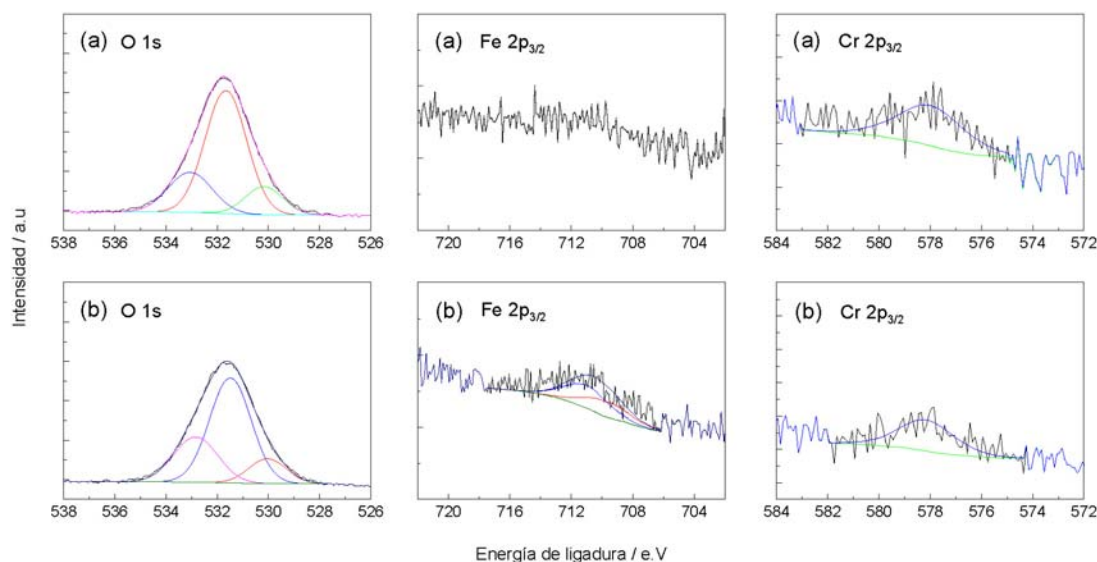


Figura 4. Espectros de XPS de alta resolución correspondientes al O 1s, Fe 2p_{3/2} y Cr 2p_{3/2} obtenidos en la superficie de los aceros inoxidables sin bombardeo, (a) AISI 2304, (b) AISI 2001.

4 CONCLUSIONES

El nuevo acero inoxidable dúplex de bajo contenido en níquel AISI 2001, tras embeberlo en probetas de mortero contaminado con hasta un 4% de cloruro cálcico y mantenerlas durante un año y medio en un recipiente con un 95% de humedad, presenta una resistencia a la corrosión muy similar a la del tradicional acero dúplex AISI 2304, permaneciendo ambos en estado pasivo.

Los resultados de EIS, demuestran la formación de una capa pasiva muy protectora, con resistencias de corrosión muy altas incluso en presencia de contenidos de Cl⁻ del 4%.

El acero inoxidable dúplex AISI 2001 presenta una composición elemental en superficie muy similar a la del AISI 2304, apreciándose la presencia de cloruros en la superficie de la armadura en ambos aceros inoxidables. El análisis de los espectros de XPS de alta resolución muestra en ambos aceros inoxidables dúplex la presencia de Cr(OH)₃ como componente de la capa pasiva.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Plan Nacional de I+D+i, por la financiación al Proyecto BIA2011-27182, a Acerinox S.A. y a Roldán S.A. por el suministro de las armaduras de acero inoxidable. D. M. Bastidas agradece la financiación al Programa Ramón y Cajal del Ministerio de Economía y Competitividad.

REFERENCIAS

- [1] Knudsen, A., Skoysgaard, A., "Stainless steel reinforcement", *Concr. Engin. Inter.* 3, 5 (2001) 59-62.
- [2] Álvarez, S.M., Bautista, A., Velasco, F., "Corrosion behaviour of corrugated lean duplex stainless steel in simulated concrete pore solutions", *Corr. Sci.* 53 (2011) 1748-1755.
- [3] Bastidas, D.M., Fernández-Jiménez, A., Palomo, A., González, J.A., "A study on the passive state

stability of steel embedded in activated fly ash mortars", *Corros. Sci.* 50 (2008) 1058-1065.

- [4] Baddoo, N.R., "Stainless steel in construction: A review of research, applications, challenges and opportunities". *J. Constr. Steel Res.* 64 (2008) 1199-1206.
- [5] Fajardo, S., Bastidas, D.M., Ryan, M.P., Criado, M., McPhail, D.S., Bastidas, J.M., "Low-nickel stainless steel passive film in simulated concrete pore solution: A SIMS study". *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 6139-6143.
- [6] Merello, R., Botana, F.J., Botella, J., Matres, M.V., Marcos, M., "Influence of chemical composition on the pitting corrosion resistance of non-standard low-Ni high-Mn-N duplex stainless steels". *Corros. Sci.* 45 (2003) 909-921.
- [7] Gedge, G., "Structural properties of stainless steel rebar" in: *Symposium Structural applications of stainless steel in building and architecture, EUROINOX (2000)*, Bruselas. (www.euro-inox.org).
- [8] Alonso, C., Castellote, M., Andrade, C., "Chloride threshold dependence of pitting potential of reinforcements", *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 3469-3481.
- [9] Abreu, C.M., Cristóbal, M.J., Montemor, M.F., Novoa, X.R., Pena, G., Pérez, M.C., "Galvanic coupling between carbon steel and austenitic stainless steel in alkaline media", *Electrochim. Acta* 47 (2002) 2271-2279.
- [10] Garcia-Alonso, M.C., Escudero, M.L., Miranda, J.M., Vega, M.I., Capilla, F., Correia, M.J., Salta, M., Bennani, A., González, J.A., "Corrosion behaviour of new stainless steels reinforcing bars embedded in concrete", *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 1463-1471.
- [11] Fajardo, S., Bastidas, D.M., Criado, M., Romero, M., Bastidas, J.M., "Corrosion behaviour of a new low-nickel stainless steel in saturated calcium hydroxide solution", *Construc. Build. Mater.* 25 (2011) 4190-4196.